

丙纶基纳米掺铝氧化锌薄膜的制备及表征

汤 辉, 侯大寅

(安徽工程科技学院 安徽省纺织面料重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 采用 RF 磁控溅射法在 PP(丙纶)纺粘法非织造布上制备掺铝氧化锌(AZO)薄膜,并利用原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDX)对 AZO 薄膜的表面形貌、结构及元素成分进行表征和分析。结果表明:在 PP 基上溅射沉积的 AZO 薄膜具有纳米级的尺度,而且颗粒分布均匀、致密;经过溅射后薄膜颗粒中除原先的 C 元素外,只含有 Zn、Al、O 元素,而且薄膜的纯度很高。随着沉积时间的延长,纳米 AZO 薄膜致密性、均匀性越来越好。

关键词: 纳米掺铝氧化锌薄膜;磁控溅射;丙纶非织造布;表征

中图分类号:TB34 文献标识码:B 文章编号:1001-7003(2008)09-0028-03

Preparation and Characterizations of Nano-AZO Films Deposited on PP

TANG hui, HOU Da-yin

(Provincial Key Laboratory of Textile Fabric, Anhui University of Technology and Science, Wuhu 241000, China)

Abstract: AZO films have been deposited on PP nonwoven substrates by RF magnetron sputtering. The morphology, structure and component element of the AZO films have been observed and analyzed by atom force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX). The results show that the AZO films deposited on PP are in nano-levels, and the distribution of grains is uniform and compact. Besides the primary C element, the grains only contain Zn, Al and O elements after sputtered, and the purity of nano-grain is high as well. With the prolongation of deposition time, the compactness and uniformity of AZO films will become better and better.

Keywords: Nano-AZO film; Sputtering; PP nonwoven; Characterization

纳米 ZnO:Al(AZO)透明导电薄膜是一种半导体氧化物薄膜材料,具有较高的载流子浓度和较大的光学禁带宽度,因而具有优异的光电性能。在光电显示设备、太阳能电池以及功能性纺织品等方面将具有广阔的应用前景。

目前用于制备 AZO 薄膜的方法主要有化学气相沉积法^[1]、溶胶-凝胶法^[2]、脉冲激光法^[3]、等离子体沉积法^[4]、热喷涂法^[5]及磁控溅射法^[6-7]等,但其基材都是选择玻璃或陶瓷。本研究选择柔性纺织品作为基材,通过直流磁控溅射技术在纺织品表面构建纳米薄膜,即在低温条件下,在 PP(丙纶)纺粘法非织造布上制备纳米级 AZO 薄膜,实现了聚合物表面的功能化整理,拓展了 AZO 透明导电薄膜的用途。

1 实验材料与仪器

1.1 实验材料

实验基材为 75g/cm² PP 纺粘法非织造布(广州市南柒星无纺布有限公司提供生产),靶材为纯度为 99.99%

的 AZO(其中 Al₂O₃ 质量分数为 3%)陶瓷压片(50mm×4mm)。

1.2 实验仪器

JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射仪(沈阳聚智科技有限公司),配置直流和射频电源;CSPM4000 原子力显微镜(AFM)(中科院本原纳米科技有限公司),扫描模式为接触模式;S-4800 场发射扫描电镜及其配备的 Horiba 能谱仪(日本日立公司)。

2 纳米 AZO 薄膜的制备

2.1 基材准备

首先将选用的 75g/cm² 纺粘法 PP 非织造布溅射基材裁剪成 6.5cm×7.0cm 的样品,放入无水酒精中浸泡 30min,再用蒸馏水反复清洗,洗去残留在 PP 表面的油渍、灰尘等各种污染物,然后将样品平摊,放入烤箱烘烤 5~15min,烘烤温度控制在 60℃左右,待烘干后将样品装入事先准备好的清洁袋中,放入干燥皿中备用。

2.2 实验步骤

实验选用射频磁控溅射(RF)单靶独立工作模式。首先,依次打开冷却水源、电源总开关;其次,装上靶材和基材,开始抽真空,先预抽到 20Pa 后再抽高真空,直至真空腔内压强为 5×10⁻⁴Pa;

收稿日期:2008-01-22;修回日期:2008-03-19

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(070414192)

作者简介:汤辉(1984—),男,硕士研究生,研究方向为功能性纺织品研究。通讯作者:侯大寅,教授,houdayin@141@sina.com。

第三,打开气流阀,本实验采用氩气(Ar)为保护气体,并通入一定量的氧气,氧氩比的不同将会对实验结果有影响;

第四,打开射频电源,调至起辉,调至预先设定好的实验所需的工艺参数,打开挡板开始镀膜,同时开始计时;

最后,待镀膜结束后,依次关闭射频源、流量计、氧氩进气阀以及摇手板阀等,关闭复合真空计,打开空气进气阀,待压强与大气压平衡后取出镀膜完成的基材,关闭储气罐。

其中靶材与基材间距选择 60mm;实验前应预溅射 5min,以便清洗靶材表面的杂质;开启射频源前应预热 5min;为使溅射出的 AZO 粒子能均匀分布在基材上,样品架以 100r/min 的转速旋转;做完实验应将真空腔抽成真空以免真空腔被氧化污染。

3 纳米 AZO 薄膜的表征与分析

3.1 AFM 表征分析

在不同工艺参数的条件下,对 PP 基制得的 AZO 薄膜进行 AFM 图像表征分析。

图 1(a)是在溅射压强 0.5Pa,溅射功率 45W,溅射时间 60min 的 AFM 二维、三维图像,图 1(b)是溅射压强 0.5Pa,溅射功率 135W,溅射时间 90min 的 AFM 二维、三维图像。从二维图像中可以看出,当溅射时间从 60min 增大到 90min 后,颗粒分布变得更细密,薄膜的覆盖率也更好。这主要是由于磁控溅射技术具有良好的均匀性,还有随着溅射时间的延长,从靶中溅射出的

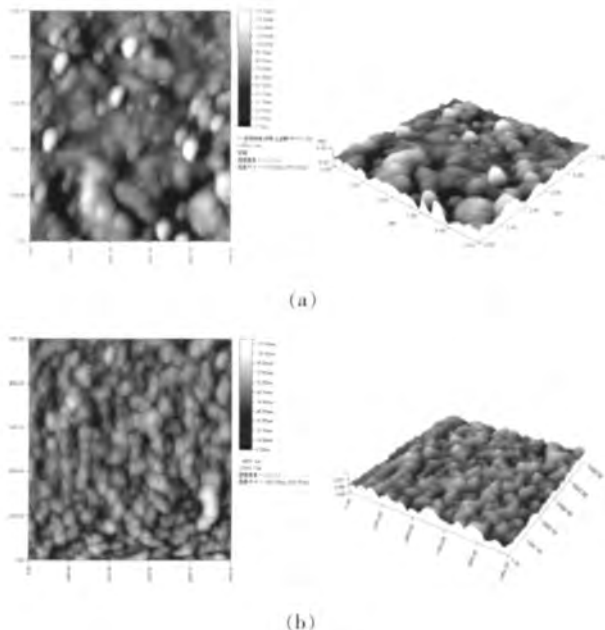


图 1 不同溅射工艺参数下的 AFM 图像

原子数目越来越多,沉积到纤维表面的离子和原子密度随之增加,所以非织造布表面的 AZO 纳米薄膜的致密性、均匀性也就越来越好。从三维图像中可以看出,整个薄膜如丘陵状生长,耸立的颗粒不是尖耸状,而是类似圆鼓包的丘陵状,耸立的丘陵之间也堆积了密集的纳米颗粒,纳米 AZO 薄膜由大小不等的纳米颗粒组成,类似于多个小粒子的团聚。这主要是由于采用磁控溅射技术得到的薄膜成长方式是不同于以往的多层生长模式,而且从三维图中可以看出层次感很明显,底层由致密均匀的纳米 AZO 颗粒组成,顶层为三维无规则的圆包状结构。

3.2 SEM 表征分析

用 S-4800 场发射电子扫描电镜对 AZO 薄膜表面形貌和颗粒大小及分布进行表征分析。

图 2 是在溅射功率 135W,溅射压强 0.5Pa,溅射时间 90min 工艺参数下得到的纳米 AZO 薄膜的 SEM 图像,图 2(a)、图 2(b)分别是在 50 000 倍和 500 倍下的 SEM 图像。从图 2(a)可以看出溅射后纳米 AZO 薄膜已经完全覆盖纤维表面,而且纳米薄膜层表面相对均匀、平整,但在纤维边缘还有少许的鼓状物质黏附于纤维表面,这可能为基材原本的杂质,具体有待进一步研究。从图 2(b)可以看到,薄膜主要由大小不等的纳米颗粒组成,纳米颗粒分布均匀、致密,颗粒形状大小不一,而且薄膜表层颗粒还要大于里层颗粒。这主要是因为采用磁控溅射技术得到的纳米薄膜是层状生长模式的,在成膜过程中,首先是小的颗粒之间聚集成大颗粒,然后大颗粒之间以团聚的方式聚集成膜,所以看到的 SEM 图像的层次感很明显。

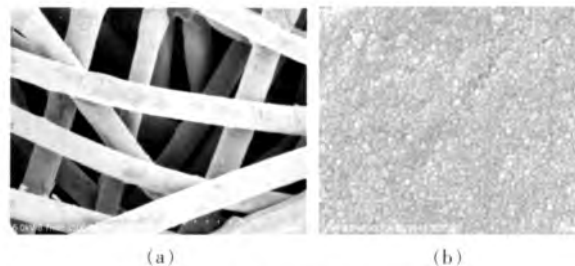


图 2 PP 基纳米 AZO 薄膜 SEM 图像

3.3 EDX 表征分析

利用 X-射线能谱仪(EDX)对制备前后的 PP 非织造布表面元素成分进行表征分析。

图 3 为溅射前的 PP 非织造布的能谱仪图像,可以看出在溅射前 PP 非织造布表面只含有 C 元素,含量几乎为 100%,而表 1、表 2 是 EDX 对 AZO 薄膜表面元素质量分数和原子百分比的检测结果。图 4 为溅射有纳

米 AZO 薄膜的 PP 非织造布的能谱仪图像, 可以看出溅射后 PP 非织造布上除了原有的 C 元素外, 只含有 Zn、Al、O 元素, 不存在其他任何元素, 这主要是因为磁控溅射法制备的纳米 AZO 薄膜的纯度非常高。

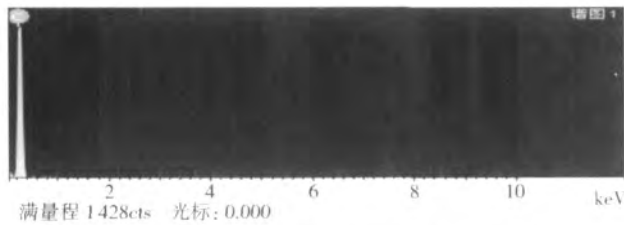


图 3 PP 原样表面元素的 EDX 图像

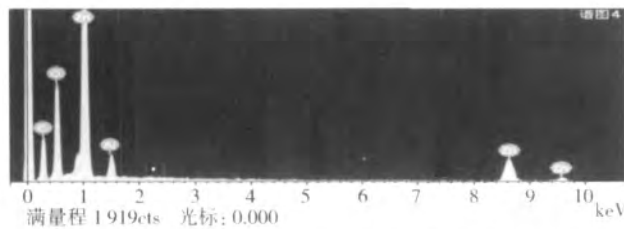


图 4 AZO 薄膜表面元素 EDX 图像

表 1 PP 表面元素成分

| 组成元素 | 质量分数/% | 原子百分比/% |
|------|--------|---------|
| C | 100 | 100 |
| 总计 | 100.00 | |

表 2 镀层后表面元素成分

| 组成元素 | 质量分数/% | 原子百分比/% |
|------|--------|---------|
| C | 23.52 | 45.11 |
| O | 24.41 | 35.15 |
| Al | 2.78 | 2.37 |
| Zn | 49.29 | 17.37 |
| 总计 | 100.00 | 100.00 |

4 结论

(1) 运用磁控溅射方法在 PP 基上溅射制备 AZO 薄膜是完全可行的, 制备的薄膜致密性、均匀性好。

(2) 磁控溅射法制备的 AZO 薄膜的纳米颗粒分散均匀, 纯度高, 随着时间的延长, 致密性和均匀性会越来越越好。

(3) 整个薄膜如丘陵状生长, 薄膜表层的颗粒粒径要明显大于底层的颗粒, 并以小颗粒团聚的方式存在于薄膜中。

参考文献:

[1] HU J, GORDON R G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition [J]. Appl Phys, 1992, 71(2):880-890.
 [2] LEE J H, PARK B O. Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2003, 426:94-99.

[3] HIDEAKI A, AKIO S, TATSUHIKO M, et al. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2003, 445:263-267.
 [4] TSUJINO J, HOMMA N, SUGAWARA T, et al. Preparation of Al-doped ZnO thin films by RF thermal plasma evaporation [J]. Thin Solid Films, 2002, 407:86-91.
 [5] NUNES P. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis[J]. Thin Solid Films, 1999, 337:176-179.
 [6] 杨武保. 磁控溅射镀膜技术最新进展及发展趋势预测[J]. 石油机械, 2005, 33(6): 73-76.
 [7] 吴浩, 熊玉卿, 孙岩, 等. 磁控溅射沉积纳米结构银薄膜及其表征[J]. 真空电子技术, 1999(4): 43-48.

TF2005S 型双宫丝自动缫丝机 通过省级新产品鉴定

由杭州天峰纺织机械有限公司承担研制的浙江省经济贸易委员会省级工业新产品开发项目——TF2005S 型双宫丝自动缫丝机(200701AB0088), 于 7 月 20 日在杭州召开鉴定会。鉴定委员会听取了研制技术、检测、用户使用和科技查新等报告, 审查了相关资料, 观看了该机生产运转录像, 最后认为该产品的研发是成功的, 同意通过鉴定。

鉴定委员会讨论后认为: ①该机应用微机控制、变频调速驱动技术, 采用长机身双面工作布置, 集中索理绪车头布局和给茧机巡回添绪的总体设计方案, 针对双宫丝的特征和工艺要求, 创新开发出双宫丝纤度控制机构、大型索理绪机、免穿式集绪器、新型接绪翼装置以及落绪茧中途出口和高温缫丝技术。已获得国家发明专利 1 项、实用新型专利 23 项。整机具有自动化程度高、运行平稳、双宫丝工艺特征明显稳定、产量高、质量好、改善生产环境、降低工人劳动强度等优点, 在双宫丝缫丝机实现自动化、高速化、大型化方面填补了国内空白, 总体技术处于国际先进水平。②该机经浙江方正轻纺机械检测中心检测, 所测技术指标符合《Q/TF 02—2007TF2005S 型双宫丝自动缫丝机》标准要求。用户使用后反映, 设备运行正常, 管理方便, 生产的双宫丝产、质量高。③企业已通过 ISO9001:2000 质量管理体系认证, 其生产装备、工艺工装及测试手段能满足生产要求。

(徐作耀)